

А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян и Нина Гамбарян

Реакция переалкилирования

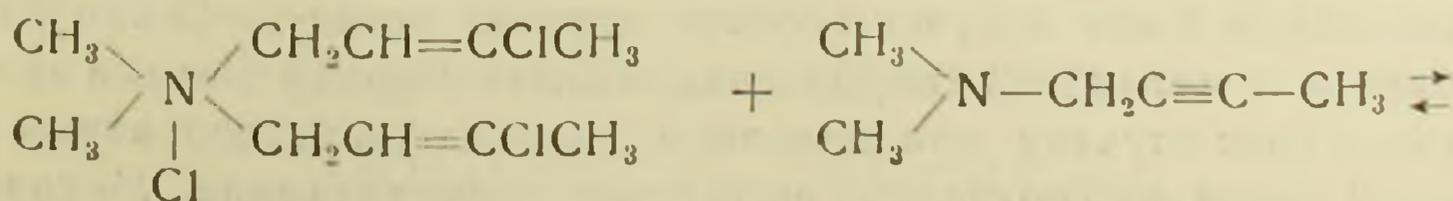
(С о о б щ е н и е 1)

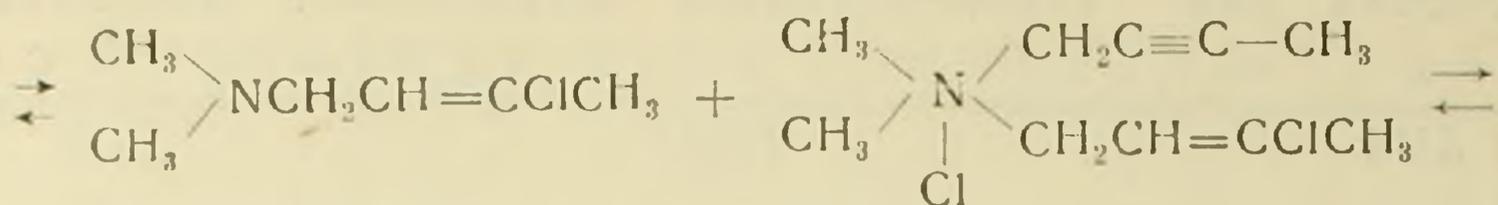
(Представлено А. А. Акопяном 14 IV 1953)

Ранее нами указывалось⁽¹⁾, что N-(3-хлорбутенил)-ариламины получают чище и с лучшими выходами при алкилировании арил-аминов хлористым диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммонием, чем при их непосредственном взаимодействии с 1,3-дихлорбутеном-2.

Рассматривая алкилирование ариламинов хлористым диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммонием, как частный случай непосредственно-го взаимодействия ариламина с 1,3-дихлорбутеном-2, при котором последний вводится в реакцию не сразу, а постепенно по мере его образования в результате расщепления четвертичной соли, мы поставили опыты с целью выяснения, на примере анилина, оптималь-ных условий алкилирования аминов непосредственно 1,3-дихлор-бутеном-2.

Оказалось, однако, что скорость прибавления 1,3-дихлорбутена-2 не влияет на выход N-(3-хлорбутенил)-анилина, а повышение тем-пературы (алкилирование хлористым диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммонием проводилось при 140—150°) снижает его (см. таблицу 1). Эти факты говорили за непосредственное алкилирование арил-аминов хлористым диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммонием путем об-мена водорода амина на хлорбутенильный радикал без промежуточ-ного отщепления 1,3-дихлорбутена-2. Чтобы окончательно выяснить происходит ли промежуточное образование 1,3-дихлорбутена-2 в ус-ловиях алкилирования четвертичной аммониевой соли, мы ввели в реакцию с хлористым диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммонием диме-тилбутениламин, считая, что если отщепление 1,3-дихлорбутена-2 происходит, то в результате реакции мы получим смесь диметил-бутенил- и диметил-(3-хлорбутенил)-аминов и соответствующих солей аммония





в противном же случае исходные вещества останутся неизменными.

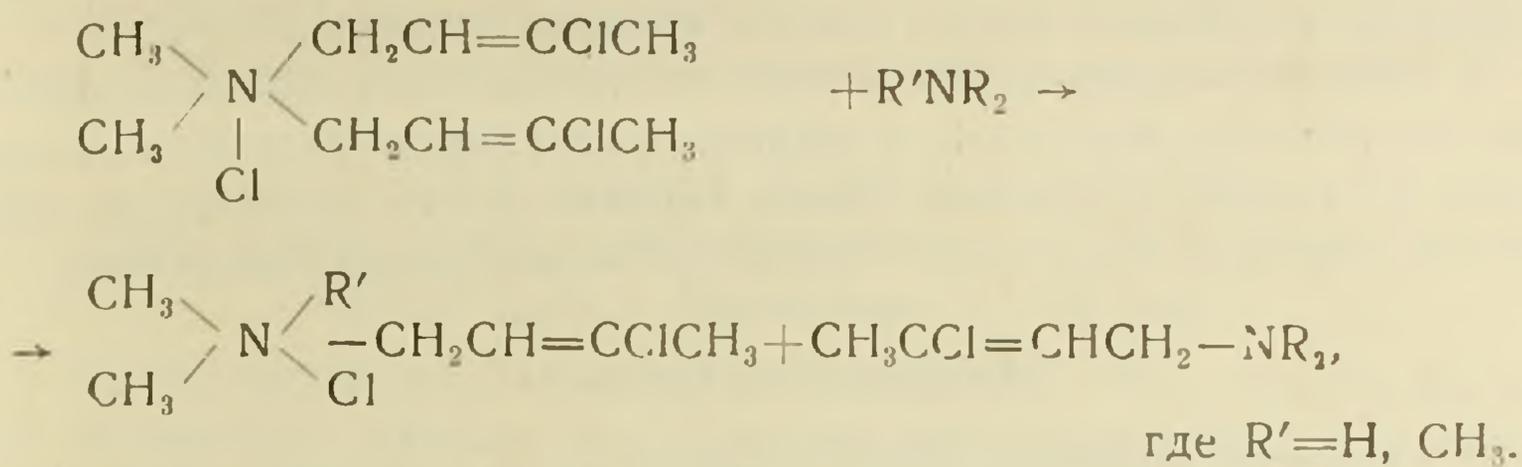
Таблица

Цель опытов	Температура реакции	Продолжительность добавления 1,3-дихлорбутена-2	Избыток анилина по отношению к 1,3-дихлорбутену-2	Выход в проц. считая на 1,3-дихлорбутен-2	Выход в проц. считая на вошедший в реакцию анилин
Влияние температуры	140°	по каплям за 3 часа	2:1	50	46
	комнатная температура	по каплям за 3 ч.	2:1	59	58
Влияние скорости добавления 1,3-дихлорбутена-2	комнатная температура	сразу	2:1	55	58,3
Влияние концентрации анилина	комнатная температура	сразу	2:1 со щелочью	67,5	68
	комнатная температура	сразу	3:1 со щелочью	70	71,5

Во всех случаях верхний слой перегонялся на следующий день.

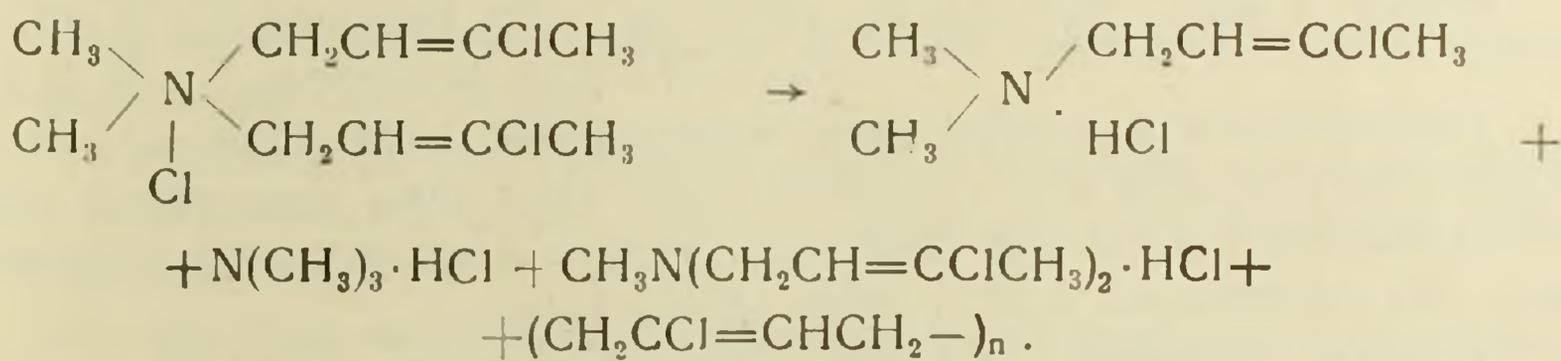
К своему изумлению в результате реакции мы получили трудно разделяемую смесь метилбутинил-(3-хлорбутенил) -и метил-ди-(3-хлорбутенил)-аминов. При взаимодействии же хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония с диметил-(3-хлорбутенил)-амином и диметиланилином были получены соответственно метил-ди-(3-хлорбутенил)-амин и N-метил-N-(3-хлорбутенил)-анилин. Наряду с этими аминами во всех трех случаях при щелочном разложении четвертичных аммониевых солей наблюдалось выделение триметиламина. Механизм этой реакции, которая может быть названа реакцией переалкилирова-

ния третичных аминов, повидимому, аналогичен механизму алкилирования первичных и вторичных аминов четвертичными аммониевыми солями, причем метильная группа третичного амина оказывается полным аналогом водорода первичных и вторичных аминов.



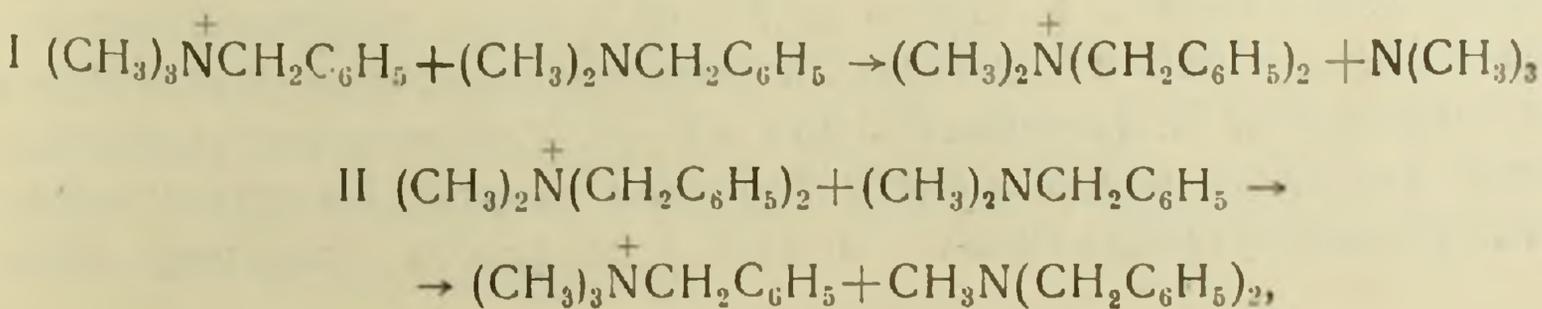
В реакцию переалкилирования третичных аминов вступают и четвертичные аммониевые основания. Значительно труднее идет реакция переалкилирования при взаимодействии хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония с хлористоводородной солью третичного диметил-(3-хлорбутенил)-амина.

Наряду с основной, идущей с большими выходами, реакцией переалкилирования третичного амина в реакционной смеси имеют место побочные реакции самой четвертичной соли, которые изучались продолжительным нагреванием чистого хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония при 170–180°. При этом происходило отщепление хлорбутенильного радикала с образованием смолы хлоропрена и хлоргидратов диметил-(3-хлорбутенил)-амина, триметиламина и метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина



Эти реакции объясняют наблюдавшееся во всех случаях переалкилирования образование следов смолы хлоропрена и, после щелочного разложения, метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина.

В литературе мы нашли один пример реакции переалкилирования у Снайдера с сотрудниками (2); они наблюдали образование метилдибензиламина при воздействии хлористого триметилбензил-аммония на диметилбензиламин. Но согласно предложенной Снайдером схеме



во второй стадии этой реакции происходит отщепление метильной группы от промежуточно образующегося хлористого диметилдибензиламмония. Такое отщепление противоречит считающемуся твердо установленным факту, что метильная группа отщепляется от четвертичной аммониевой соли гораздо труднее бензильной (3).

В заключение мы хотим отметить возможную препаративную ценность реакции переалкилирования, позволяющей заменить иногда трудно доступные вторичные амины гораздо легче доступными третичными аминами, как, например, метиланилин диметиланилином.

Экспериментальная часть

Хлористый диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммоний и диметилбутиниламин: Смесь 19,4 г (0,2 моля) диметилбутивиламина и 51,7 г (0,2 моля) хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония нагревалась 8 ч. при 150° и 4 ч. при 170°. После охлаждения реакционную смесь разбавили водой и экстрагировали эфиром. Получили 13,6 г фракции 110—120° (23 мм), с процентным содержанием хлора 27,3 и 7,2 г фракции 120—130° (23 мм), с процентным содержанием хлора 31,2 (метил-бутинил-(3-хлорбутенил)-амин, вычислено %: Cl 20,7; метил-ди-(3-хлорбутенил)-амин, вычислено %: 34,1). Дегидрохлорированием 2-ой фракции получен метилдибутиниламин. Иодметилат плавится при 145°, в смеси с иодистым диметилдибутинил-аммонием не дает депрессии. Пикрат 3-ей фракции, перекристаллизованный из ацетона, плавится при 114—115°. В смеси с пикратом метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина не дает депрессии.

0,1072 г вещ.: 12,8 мл N₂ (674 мм, 16°). Найдено %: N 12,5
C₁₅H₁₈N₄O₇Cl₂. Вычислено %: N 12,8.

Находящиеся в водном слое четвертичные соли подвергли щелочному расщеплению, а отходящие при этом газы пропускали через промывалки с соляной кислотой. Титрованием раствора установлено, что выделилось 0,0923 моля (46%) амина.

Раствор выпарили, остаток, перекристаллизованный из спирта, плавится при 271—273°. В смеси с солянокислым триметиламином не дает депрессии.

Из водного слоя после разложения выделили 3,7 г диметилбутиниламина, 1,7 г диметил-(3-хлорбутенил)-амина и небольшое количество метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина, пикрат которого плавится при 114—115° и в смеси с пикратом метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина не дает депрессии.

Хлористый диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммоний и диметил-(3-хлорбутенил)-амин: А. Смесь 26,7 г (0,2 моля) диметил-(3-хлорбутенил)-амина и 51,7 г (0,2 моля) хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония 14 ч. нагревалась при 150—160°. Реакционную смесь, охладив, разбавили водой и экстрагировали эфиром. Получили 4,6 г диметил-(3-хлорбутенил)-амина и 32,9 г жидкости, кипящей при

115—116° (16 мм). Пикрат ее плавится при 114—115° и в смеси с пикратом метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина не дает депрессии. Хлоргидрат плавится при 142° [Вихтерле (4) для хлоргидрата метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина указывает т. пл. 135°], в смеси с хлоргидратом метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина не дает депрессии.

Определение ионного хлора

0,1000 г вещ.: AgCl 0,0602. Найдено %: Cl 14,9,
C₉H₁₅NCl₂ HCl. Вычислено %: Cl 14,5.

Выход метил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония—79%, считая на взятое количество хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония и 95,5%, считая на израсходованное количество диметил-(3-хлорбутенил)-амина.

Водный слой подщелачили (выделялся триметиламин) и экстрагированием получили 3,1 г диметил-(3-хлорбутенил)-амина и небольшое количество метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина.

Четвертичные соли, находящиеся в водном слое, подвергли щелочному расщеплению. Выделилось 0,075 молей амина (37,52%). Т. пл. хлористоводородной соли 271—273°, в смеси с хлористоводородным триметиламином не дает депрессии. Из воды извлекли небольшие количества диметилбутенил- и диметил-(3-хлорбутенил)-аминов.

Б. Смесь 13,35 г (0,1 моль) диметил-(3-хлорбутенил)-амина и 25,85 г (0,1 моль) хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония нагревалась 2 ч. при 120—130° и 10 ч. при 140—145°. Выход метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина 18,7%.

При 10-часовом нагревании до 150—155° выход метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина 52% теории.

В параллельно поставленном опыте с гидратом окиси диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония выход метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина 47% теории.

Хлористый диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммоний и диметиланилин: А. Смесь 24,2 г (0,2 моля) диметиланилина и 51,7 г (0,2 моля) хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония нагревали 15 ч. при 155—160°. Получили 11,3 г не вошедшего в реакцию диметиланилина и 20,3 г жидкости, кипящей при 128—130° (7 мм). Продукт сернокислотного гидролиза этой жидкости дает с семикарбазидом осадок, плавящийся при 162—163° и не дающий депрессии в смеси с семикарбазидом 4-(фенил-метиламино)-бутанона-2. Выход N-метил-N-(3-хлорбутенил)-анилина 52%, а считая на вошедший в реакцию диметиланилин—97,4%.

Водный слой подщелачили, при этом выделялся триметиламин, и экстрагировали его эфиром. Получили 3,7 г диметил-(3-хлорбутенил)-амина и 0,9 г метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина, пикрат которого плавится при 114—115° и в смеси с пикратом метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина не дает депрессии.

Щелочным разложением четвертичных солей водного слоя получили 0,092 моля (46%) амина, хлористоводородная соль которого плавится при 271—273°. В смеси с солянокислым триметиламином не дает депрессии.

Б. Смесь 24,2 г (0,2 моля) диметиланилина и 51,7 г (0,2 моля) хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония нагревалась 10 ч. при 145°. Выход N-метил-N-(3-хлорбутенил)-анилина 21,7%.

Хлористый диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммоний: 28,85 г (0,1 моль) хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония 12 ч. нагревали при 170—175° и 8 ч. при 175—185°. При разбавлении охлажденной реакционной смеси водой отделилась смола. Промытой высушенной смолы 3,3 г.

Подщелачив водный слой сухим едким кали (при этом сильно выделялся триметиламин), экстрагировали его эфиром. Получили 5,1 г диметил-(3-хлорбутенил)-амина и 4,8 г метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина. Пикрат последнего плавится при 114—115°. В смеси с пикратом метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина не дает депрессии.

Хлористый диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммоний и солянокислый диметил-(3-хлорбутенил)-амин: Смесь 25,85 г (0,1 моль) хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония и 17 г (0,1 моль) солянокислого диметил-(3-хлорбутенил)-амина нагревалась 12 ч. при 175°. Охлажденную реакционную смесь подщелачили, при этом выделялся триметиламин, и экстрагировали эфиром. Получили 11 г диметил-(3-хлорбутенил)-амина и 6,6 г (32%) метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина, пикрат которого плавится при 114—115° и в смеси с пикратом метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина не дает депрессии.

Выводы: 1. Показано, что алкилирование аминов хлористым диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммонием происходит без промежуточного образования 1,3-дихлорбутена-2.

2. Установлено, что третичные амины воздействием хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония подвергаются реакции переалкилирования, обменивая метильную группу на хлорбутенильный радикал.

3. Реакция переалкилирования легко идет и воздействием гидрата окиси диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония.

4. Хлористоводородная соль диметил-(3-хлорбутенил)-амина подвергается переалкилированию значительно труднее свободного амина.

5. При продолжительном нагревании хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)-аммония при 170—180° происходит отщепление хлорбутенильного радикала с образованием смолы хлоропрена и хлористоводородных солей диметил-(3-хлорбутенил)-амина, триметиламина и метил-ди-(3-хлорбутенил)-амина.

Химический институт
АН Армянской ССР

Վերաակիման ռեակցիա

Ներկա աշխատութեան սկզբնական նպատակն է եղել պարզել զիմեթիլ-դի-(3-բրոմ-բուտենիլ)-ամոնիում քլորիդի միջոցով արիլամինների ալկիման ռեակցիայի ընթացքը:

Պարզվեց, որ այդ ռեակցիան ընթանում է առանց 1,3-դիբրոմբուտենի միջանկյալ առաջացման:

Ստացված արդյունքները միաժամանակ ցույց տվին, որ ռեակցիոն խառնուրդում կատարվում է մեզ համար անսովասելի, մի այլ ռեակցիա, այն է՝ երրորդային ամինի ու շորսփոխարինված ամոնիում աղի ալկիլների փոխանակում:

Հետագա հետազոտութունները ցույց տվին, որ այդ ռեակցիան հեշտութեամբ է կատարվում նաև շորսփոխարինված ամոնիում հիդրօքսիդի և երրորդային ամինի միջև:

Երրորդային ամինը եթե վերցված է լինում ոչ ազատ վիճակում, այլ աղի ձևով, ապա ռեակցիան անհամեմատ ավելի դժվար է կատարվում:

Դիմեթիլ-դի-(3-բրոմբուտենիլ)-ամոնիում քլորիդը 170—180° տակ տեղական տաքացնելիս առաջացնում է խեժ և զիմեթիլ-(3-բրոմբուտենիլ)-ամինի, տրիմեթիլամինի ու մեթիլ-դի-(3-բրոմբուտենիլ)-ամինի ազաթթվական աղերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ А. Т. Бабаян и Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, Отд. физ.-мат., естеств. и техн. наук, т. III, № 6, 563, 1950. ² Г. Р. Снайдер, Е. Л. Елиел, Р. Е. Карнахан, Am. Soc. 72, 2958 (1950). ³ И. В. Браун, М. Кюн, О. Coll Ber 59, 2330 (1926); И. В. Браун, Р. Фусгенгер, М. Кюн, Ann 445, 201 (1925); И. В. Браун, Ann 382, 5 (1911). ⁴ О. Вихтерле, М. Хиддлики, С. А. 41, 4148 (1947).